

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Guido SCHMITZ, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: MULTILAYER COMPOSITE BASED ON POLYAMIDE/POLYOLEFIN

JC979 U.S. PTO
10/025547
12/26/01

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY
GERMANY

APPLICATION NUMBER
100 65 177.1

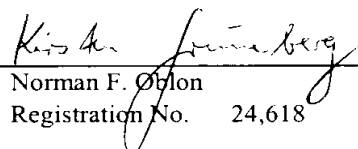
MONTH/DAY/YEAR
December 23, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

Kirsten A. Grüneberg, Ph.D.
Registration No. 47,297



22850



1c979 U.S. PTO
10/025547
12/26/01

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 65 177.1

Anmeldetag: 23. Dezember 2000

Anmelder/Inhaber: Degussa AG, Düsseldorf/DE

Erstanmelder:

Degussa-Hüls AG, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Mehrschichtverbund auf Polyamid/Polyolefin-Basis

IPC: B 32 B 27/34

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. Mai 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Mehrschichtverbund auf Polyamid/Polyolefin-Basis

Gegenstand der Erfindung ist ein Mehrschichtverbund, bei dem eine Polyamidschicht und eine Polyolefinschicht mittels eines speziellen Haftvermittlers miteinander verbunden sind.

5

Mehrschichtverbunde, die eine Polyamidschicht und eine Polyolefinschicht enthalten, sind an sich bekannt. So wird in der DE-A 37 15 251 ein Zweischichtrohr für die Führung eines alkoholischen Mediums beschrieben, das aus einer Polyamidschicht und einer Polyolefinschicht besteht. Um überhaupt eine Haftung zwischen den Schichten zu erzielen, enthält das Polyolefin Gruppen, die sich von Maleinsäure herleiten.

10

In der DE-C 40 00 434 wird eine mehrlagige Kühlflüssigkeitsleitung beschrieben, die in einer Ausführungsform aus einer Polyamid-Außenschicht, einer Polyolefin-Innenschicht und einer haftvermittelnden Zwischenschicht aus einem Polyolefin besteht, das funktionelle Gruppen trägt.

15

Derartige Verbunde weisen nach ihrer Herstellung eine feste Schichtenhaftung auf. Es hat sich aber gezeigt, dass bei längerem Kontakt mit wässrigen Flüssigkeiten oder alkoholhaltigem Kraftstoff, insbesondere in der Wärme, die Schichtenhaftung zwischen funktionalisiertem Polyolefin und Polyamid zusehends geringer wird und schließlich auf Werte abfällt, die in der Praxis nicht mehr akzeptabel sind; als Grund hierfür werden Alkoholyse- bzw. Hydrolysereaktionen angesehen.

20

Ein anderes Konzept wird in der US 3 561 493 vorgestellt. Dort wird eine Mischung aus Polyamid und Polyethylen als Haftvermittler zwischen einer Polyamid- und einer Polyolefinschicht empfohlen. Die Nacharbeitung zeigt jedoch, dass je nachdem, welches Polymere in der Mischung die kohärente Phase bildet, immer nur eine Haftung entweder zur Polyamidschicht oder zur Polyethylenschicht erhalten wird, nie zu beiden gleichzeitig.

25

Schließlich wird in der nicht vorveröffentlichten EP-Anmeldung Nr. 00 10 9633.8 (vorgesehene Veröffentlichungsnummer 1 065 048) ein Mehrschichtverbund beschrieben mit

30

einem Haftvermittler, der ein Polyamin-Polyamid-Copolymer enthält. Eine Polyolefinschicht oder die Anwesenheit eines Polyolefins im Haftvermittler ist dort nicht offenbart.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, einen Mehrschichtverbund mit einer
5 über einen Haftvermittler verbundenen Polyamid- und einer Polyolefinschicht herzustellen,
der nicht aus einem funktionalisierten Polyolefin besteht. Die Aufgabe bestand weiterhin
darin, einen entsprechenden Mehrschichtverbund herzustellen, dessen Schichtenhaftung auch
bei längerem Kontakt mit alkoholhaltigen oder wässrigen Medien in der Wärme weitgehend
erhalten bleibt. Eine weitere Aufgabe bestand darin, eine Polyamidschicht mit einer Schicht
10 fest zu verbinden, die Charakteristika einer Polyolefinformmasse aufweist und daher eine
zusätzliche Polyolefinschicht unnötig machen kann.

Diese Aufgaben wurden durch einen Mehrschichtverbund gelöst, der folgende unmittelbar
miteinander verbundene Schichten enthält:

15

I. Eine Schicht I aus einer Polyamid-Formmasse;

II. eine Schicht II aus einem Haftvermittler, der zu mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt zu
mindestens 70 Gew.-% und besonders bevorzugt zu mindestens 85 Gew.-% aus einer
Mischung von

20

a) 30 bis 70 Vol.-Teilen Polyamid, bevorzugt 40 bis 60 Vol.-Teilen, und

b) 70 bis 30 Vol.-Teilen Polyolefin, bevorzugt 60 bis 40 Vol.-Teilen

besteht, wobei die Summe der Volumenteile 100 ergibt und wobei darüber hinaus
zumindest ein Teil des Polyamids entweder in Form eines Polyamid/Polyolefin-
Pffropfcopolymers oder als hochverzweigtes Polyamin-Polyamid-Copolymer vorliegt;

25

III. gegebenenfalls eine Schicht III aus einer Polyolefin-Formmasse.

30

Als Polyamid der Schicht I bzw. des Haftvermittlers kommen hierbei in erster Linie
aliphatische Homo- und Copolykondensate in Frage, beispielsweise PA 46, PA 66, PA 68, PA
612, PA 88, PA 810, PA 1010, PA 1012, PA 1212, PA 6, PA 7, PA 8, PA 9, PA 10, PA 11
und PA 12. (Die Kennzeichnung der Polyamide entspricht internationaler Norm, wobei die
erste(n) Ziffer(n) die C-Atomzahl des Ausgangsdiamins und die letzte(n) Ziffer(n) die C-
Atomzahl der Dicarbonsäure angeben. Wird nur eine Zahl genannt, so bedeutet dies, dass von

einer α,ω -Aminocarbonsäure bzw. von dem davon abgeleiteten Lactam ausgegangen worden ist; im übrigen sei verwiesen auf H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, Seiten 272 ff., VDI-Verlag, 1976.)

- 5 Sofern Copolyamide verwendet werden, können diese z. B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Korksäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalin-2.6-dicarbonsäure usw. als Cosäure bzw. Bis(4-aminocyclohexyl)methan, Trimethylhexamethyldiamin, Hexamethyldiamin oder ähnliches als Codiamin enthalten. Lactame wie Caprolactam oder Laurinlactam bzw. Aminocarbonsäuren wie ω -Aminoundecansäure können als Cokomponente ebenfalls
10 eingebaut sein.

Die Herstellung dieser Polyamide ist bekannt (z. B. D. B. Jacobs, J. Zimmermann, Polymerization Processes, S. 424 - 467, Interscience Publishers, New York, 1977; DE-AS 21 52 194).

- 15 Darüber hinaus sind als Polyamide auch gemischte aliphatisch/aromatische Polykondensate geeignet, wie sie z. B. in den US-PSS 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 und 3 393 210 sowie in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Aufl., Vol. 18, Seiten 328 ff. und 435 ff., Wiley & Sons, 1982, beschrieben
20 werden. Weitere geeignete Polyamide sind Poly(etheresteramide) bzw. Poly(etheramide); derartige Produkte werden z. B. in den DE-OSS 25 23 991, 27 12 987 und 30 06 961 beschrieben.

- Die Polyamidformmasse kann entweder eines dieser Polyamide oder mehrere als Gemisch
25 enthalten. Weiterhin können bis zu 40 Gew.-% andere Thermoplaste enthalten sein, sofern diese die Verbundfähigkeit nicht stören, insbesondere schlagzähmachende Kautschuke wie Ethylen/Propylen- oder Ethylen/Propylen/Dien-Copolymere (EP-A-0 295 076), Polypentenylen, Polyoctenylen, statistische bzw. blockartig aufgebaute Copolymere aus alkenylaromatischen Verbindungen mit aliphatischen Olefinen oder Dienen (EP-A-0 261 748)
30 oder Kern/Schale-Kautschuke mit einem zähelastischen Kern aus (Meth)Acrylat-, Butadien- oder Styrol/Butadien-Kautschuk mit Glastemperaturen $T_g < -10^\circ\text{C}$, wobei der Kern vernetzt

sein kann und die Schale aus Styrol und/oder Methylmethacrylat und/oder weiteren ungesättigten Monomeren aufgebaut sein kann (DE-OSS 21 44 528, 37 28 685).

- 5 Beim Polyolefin der Schicht III bzw. des Haftvermittlers handelt es sich beispielsweise um Polyethylen oder um Polypropylen. Grundsätzlich kann jeder handelsübliche Typ eingesetzt werden. So kommen beispielsweise in Frage: Lineares Polyethylen hoher, mittlerer oder niedriger Dichte, LDPE, isotaktisches oder ataktisches Homopolypropylen, Random-copolymere von Propen mit Ethen und/oder Buten-1, Ethylen-Propylen-Blockcopolymere und dergleichen mehr. Das Polyolefin kann auch eine Schlagzähkomponente wie z.B. EPM- oder
10 EPDM-Kautschuk oder SEBS enthalten. Darüber hinaus können die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten sein. Das Polyolefin kann nach jedem bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise nach Ziegler-Natta, nach dem Phillips-Verfahren, mittels Metallocenen oder radikalisch.
- 15 Die Formmasse der Schicht III kann entsprechend dem Stand der Technik vernetzt werden, um so eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, z.B. der Kälteschlagzähigkeit, der Wärmeformbeständigkeit oder der Kriechneigung, oder der Permeabilität zu erzielen. Die Vernetzung erfolgt beispielsweise durch Strahlenvernetzung oder mittels Feuchtevernetzung von silangruppenhaltigen Polyolefinformmassen.
- 20 Der Haftvermittler der Schicht II enthält neben der Mischung aus Polyamid und Polyolefin gegebenenfalls weitere Polymere oder die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe, sofern diese die haftvermittelnde Wirkung nicht nennenswert beeinträchtigen.
- 25 In der Mischung aus Polyamid und Polyolefin liegt zumindest ein Teil der Bestandteile in Form eines Polyamid/Polyolefin-Pfropfcopolymers vor. Die Untergrenze hiervon ist dadurch bestimmt, dass sich die erfindungsgemäße Wirkung eben noch einstellt. Sie kann durch einfache Versuche leicht ermittelt werden.
- 30 Polyamid/Polyolefin-Pfropfcopolymere können nach verschiedenen Methoden gebildet werden, beispielsweise durch

- Reaktion geeigneter funktioneller Gruppen, etwa der Amino- oder Carboxylendgruppen des Polyamids mit funktionellen Gruppen des Polyolefins entweder direkt oder mit Hilfe eines geeigneten Kopplungsreagens. Als funktionelle Gruppen eignen sich z.B. Säureanhydridgruppen, N-Acylactamgruppen, Carbonsäuregruppen, Epoxidgruppen, Oxazolingruppen, Trialkoxysilangruppen oder Hydroxylgruppen. Die funktionellen Gruppen können hierbei entweder durch Copolymerisation eines geeigneten Monomeren zusammen mit dem Olefin oder durch eine Pfropfreaktion eingebracht werden. Bei der Pfropfreaktion wird ein vorgebildetes Polyolefin auf bekannte Weise mit einem ungesättigten, funktionellen Monomeren und vorteilhafterweise einem Radikalspender bei erhöhter Temperatur umgesetzt;
 - Strahlenvernetzung einer Polyamid/Polyolefin-Mischung mit Hilfe von β -, Röntgen- oder γ -Strahlen;
 - Reaktion einer Polyamid/Polyolefin-Mischung, vorzugsweise in der Schmelze unter Scherung, mit einem Radikalspender.
- Geeignete Radikalspender sind hierbei vorzugsweise Verbindungen mit einer labilen C-C-, N-N- oder O-O-Bindung, insbesondere bevorzugt Peroxide, oder auch Azoverbindungen.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Basisformmasse des Haftvermittlers hergestellt durch Reaktion von

- a) 30 bis 70 Vol.-Teilen Polyamid mit
 - b1) 0,1 bis 70 Vol.-Teilen eines Polyolefins, das funktionelle Gruppen enthält, und
 - b2) 69,9 bis 0 Vol.-Teilen eines unfunktionalisierten Polyolefins,
- beispielsweise in der Schmelze unter Scherung.

Die Polyolefine der Komponenten b1) und b2) können hierbei gleich oder unterschiedlich sein. Beispielsweise kann als Komponente b1) ein maleinsäureanhydridfunktionalisierter Ethylen-Propylen-Kautschuk und als Komponente b2) ein unfunktionalisiertes isotaktisches Homopolypropylen verwendet werden.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform wird die Basisformmasse des Haftvermittlers hergestellt durch Reaktion von

- a) 30 bis 70 Vol.-Teilen Polyamid mit
- b) 70 bis 30 Vol.-Teilen Polyolefin sowie mit

5

0,05 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-% eines Radikalspenders, bezogen auf die Summe der Komponenten a) und b).

10

In einer dritten bevorzugten Ausführungsform besteht die Basisformmasse des Haftvermittlers aus einer Mischung von

- a) 30 bis 70 Vol.-Teilen eines Polyamin-Polyamid-Copolymers, das unter Verwendung folgender Monomere hergestellt wird:

15

α) 0,5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 1,5 bis 16 Gew.-%, bezogen auf das Polyamin-Polyamid-Copolymer, eines Polyamins mit mindestens 4, bevorzugt mindestens 8 und besonders bevorzugt mindestens 11 Stickstoffatomen und einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von mindestens 146 g/mol, bevorzugt von mindestens 500 g/mol und besonders bevorzugt von mindestens 800 g/mol sowie

20

β) polyamidbildende Monomere, ausgewählt aus Lactamen, ω -Aminocarbonsäuren und/oder äquimolaren Kombinationen von Diamin und Dicarbonsäure, und

- b) 70 bis 30 Vol.-Teilen Polyolefin.

25

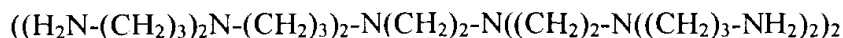
In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Aminogruppenkonzentration des Polyamin-Polyamid-Copolymers im Bereich von 100 bis 2 500 mmol/kg.

Als Polyamin können beispielsweise folgende Substanzklassen verwendet werden:

30

- Polyvinylamine (Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Band 6, Seite 4921, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1992);
- Polyamine, die aus alternierenden Polyketonen hergestellt werden (DE- OS 196 54 058);

- Dendrimere wie beispielsweise



(DE-A-196 54 179) oder

- 5 Tris(2-aminoethyl)amin, N,N-Bis(2-aminoethyl)-N',N'-bis[2-[bis(2-aminoethyl)amino]-ethyl]-1,2-ethandiamin,
3,15-Bis(2-aminoethyl)-6,12-bis[2-[bis(2-aminoethyl)amino]ethyl]-9-[bis[2-bis(2-aminoethyl)amino]ethyl]amino]ethyl]3,6,9,12,15-pentaazaheptadecan-1,17-diamin (J.M. Warakowski, Chem. Mat. 1992, 4, 1000 – 1004);

- 10 - lineare Polyethylenimine, die durch Polymerisation von 4,5-Dihydro-1,3-oxazolen und anschließende Hydrolyse hergestellt werden können (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E20, Seiten 1482 – 1487, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987);

- 15 - verzweigte Polyethylenimine, die durch Polymerisation von Aziridinen erhältlich sind (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E20, Seiten 1482 – 1487, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987) und die in der Regel folgende Aminogruppenverteilung besitzen:

25 bis 46 % primäre Aminogruppen,

- 20 30 bis 45 % sekundäre Aminogruppen und

16 bis 40 % tertiäre Aminogruppen.

- Das Polyamin besitzt im bevorzugten Fall ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von maximal 20 000 g/mol, besonders bevorzugt von maximal 10 000 g/mol und insbesondere
25 bevorzugt von maximal 5 000 g/mol.

- Lactame bzw. ω -Aminocarbonsäuren, die als polyamidbildende Monomere eingesetzt werden, enthalten 4 bis 19 und insbesondere 6 bis 12 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt werden ϵ -Caprolactam, ϵ -Aminocapronsäure, Capryllactam, ω -Aminocaprylsäure, Laurinlactam, ω -
30 Aminododecansäure und/oder ω -Aminoundecansäure eingesetzt.

Kombinationen von Diamin und Dicarbonsäure sind beispielsweise Hexamethylen-
diamin/Adipinsäure, Hexamethyldiamin/Dodecandisäure, Octamethyldiamin/Sebacin-
säure, Decamethyldiamin/Sebacinsäure, Decamethyldiamin/Dodecandisäure, Dodeca-
methyldiamin/Dodecandisäure und Dodecamethyldiamin/2,6-Naphthalindicarbonsäure.

- 5 Daneben können aber auch alle anderen Kombinationen eingesetzt werden wie
Decamethyldiamin/Dodecandisäure/Terephthalsäure, Hexamethyldiamin/Adipin-
säure/Terephthalsäure, Hexamethyldiamin/Adipinsäure/Caprolactam, Decamethylen-
diamin/Dodecandisäure/ ω -Aminoundecansäure, Decamethyldiamin/Dodecandisäure/Lau-
rinlactam, Decamethyldiamin/Terephthalsäure/Laurinlactam oder Dodecamethylen-
10 diamin/2,6-Naphthalindicarbonsäure/Laurinlactam.

- In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Polyamin-Polyamid-Copolymer zusätzlich
unter Verwendung einer Oligocarbonsäure hergestellt, die ausgewählt ist aus 0,015 bis etwa 3
Mol-% Dicarbonsäure und 0,01 bis etwa 1,2 Mol-% Tricarbonsäure, jeweils bezogen auf die
15 Summe der übrigen polyamidbildenden Monomere. Bei dieser Bezugnahme wird bei der
äquivalenten Kombination von Diamin und Dicarbonsäure jedes dieser Monomere einzeln
betrachtet. Wird eine Dicarbonsäure verwendet, setzt man bevorzugt 0,03 bis 2,2 Mol-%,
besonders bevorzugt 0,05 bis 1,5 Mol-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Mol-% und
insbesondere 0,15 bis 0,65 Mol-% zu; verwendet man eine Tricarbonsäure, so nimmt man
20 vorzugsweise 0,02 bis 0,9 Mol-%, besonders bevorzugt 0,025 bis 0,6 Mol-%, ganz besonders
bevorzugt 0,03 bis 0,4 Mol-% und insbesondere 0,04 bis 0,25 Mol-%. Durch die
Mitverwendung der Oligocarbonsäure wird die Lösemittel- und Kraftstoffbeständigkeit
deutlich verbessert, insbesondere die Hydrolyse- und Alkoholysebeständigkeit.

- 25 Als Oligocarbonsäure kann jede beliebige Di- oder Tricarbonsäure mit 6 bis 24 C-Atomen
eingesetzt werden, beispielsweise Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure,
Dodecandisäure, Isophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbon-
säure, Trimesinsäure und/oder Trimellitsäure.

- 30 Zusätzlich können, falls gewünscht, aliphatische, alicyclische, aromatische, aralkylische
und/oder alkylarylsubstituierte Monocarbonsäuren mit 3 bis 50 Kohlenstoffatomen wie z. B.
Laurylsäure, ungesättigte Fettsäuren, Acrylsäure oder Benzoesäure als Regler eingesetzt

werden. Mit diesen Reglern kann die Konzentration an Aminogruppen verringert werden, ohne die Molekülgestalt zu verändern. Zusätzlich können auf diese Weise funktionelle Gruppen wie Doppel- bzw. Dreifachbindungen etc. eingeführt werden. Es ist aber erwünscht, dass das Polyamin-Polyamid-Copolymer einen substantiellen Anteil an Aminogruppen besitzt. Vorzugsweise liegt die Aminogruppenkonzentration des Copolymers im Bereich von 150 bis 1 500 mmol/kg, besonders bevorzugt im Bereich von 250 bis 1 300 mmol/kg und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 300 bis 1 100 mmol/kg. Unter Aminogruppen werden hier und im Folgenden nicht nur Aminoendgruppen, sondern auch gegebenenfalls vorhandene sekundäre bzw. tertiäre Aminfunktionen des Polyamins verstanden.

10

Beim Polyamin-Polyamid-Copolymer kann die Zusammensetzung des Polyamidanteils in einem sehr weiten Bereich variieren, da die Verträglichkeit mit dem Polyamid der Schicht I offenbar von anderen Faktoren bestimmt wird und in der Regel gegeben ist.

15 Die Polyamin-Polyamid-Copolymere können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden.

Eine Möglichkeit besteht darin, die polyamidbildenden Monomere und das Polyamin zusammen vorzugeben und die Polymerisation bzw. die Polykondensation durchzuführen. Die
20 Oligocarbonsäure kann entweder am Anfang oder im Verlauf der Reaktion zugegeben werden.

Ein bevorzugtes Verfahren besteht jedoch darin, dass in einem zweistufigen Prozess zuerst gegebenenfalls die Lactamspaltung und die Präpolymerisation in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird (alternativ werden die entsprechenden ω -Aminocarbonsäuren bzw.
25 Diamine und Dicarbonsäuren direkt eingesetzt und präpolymerisiert); im zweiten Schritt wird das Polyamin zugegeben, während die gegebenenfalls mitverwendete Oligocarbonsäure vor, während oder nach der Präpolymerisation zudosiert wird. Dann wird bei Temperaturen zwischen 200 und 290 °C entspannt und im Stickstoffstrom oder im Vakuum
30 polykondensiert.

Ein weiteres bevorzugtes Verfahren besteht im hydrolytischen Abbau eines Polyamids zu einem Präpolymer und gleichzeitige oder anschließende Reaktion mit dem Polyamin. Vorzugsweise werden Polyamide verwendet, bei denen die Endgruppendifferenz näherungsweise Null beträgt, oder bei denen die gegebenenfalls mitverwendete
5 Oligocarbonsäure bereits einpolykondensiert ist. Die Oligocarbonsäure kann aber auch zu Anfang oder im Laufe der Abbaureaktion zugegeben werden.

Mit diesen Verfahren lassen sich ultrahochverzweigte Polyamide mit Säurezahlen kleiner als 40 mmol/kg, bevorzugt kleiner als 20 mmol/kg und besonders bevorzugt kleiner als 10
10 mmol/kg herstellen. Schon nach ein- bis fünfstündiger Reaktionszeit bei Temperaturen von 200 °C bis 290 °C wird ein annähernd vollständiger Umsatz erzielt.

Falls gewünscht, kann in einem weiteren Verfahrensschritt eine mehrstündige Vakuumphase angeschlossen werden. Diese dauert mindestens vier Stunden, bevorzugt mindestens sechs
15 Stunden und besonders bevorzugt mindestens acht Stunden bei 200 bis 290 °C. Nach einer Induktionsperiode von mehreren Stunden wird dann eine Erhöhung der Schmelzeviskosität beobachtet, was darauf zurückzuführen sein dürfte, dass eine Reaktion von Aminoendgruppen miteinander unter Ammoniakabspaltung und Kettenverknüpfung stattfindet. Hierdurch wird das Molekulargewicht weiter erhöht, was insbesondere für Extrusionsformmassen vorteilhaft
20 ist.

Falls man die Reaktion nicht in der Schmelze zu Ende führen will, kann das Polyamin-Polyamid-Copolymere gemäß dem Stand der Technik auch in fester Phase nachkondensiert werden.
25

In einer vierten bevorzugten Ausführungsform wird die Basisformmasse des Haftvermittlers hergestellt durch Reaktion von

- a) 30 bis 70 Vol.-Teilen des oben beschriebenen Polyamin-Polyamid-Copolymers und
- 30 b) 70 bis 30 Vol.-Teilen Polyolefin

mit maximal 10 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 1 Gew.-% eines Radikalspenders, bezogen auf die Summe der Komponenten a) und b), beispielsweise in der Schmelze unter Scherung.

5

Eine fünfte bevorzugte Ausführungsform leitet sich von der vierten bevorzugten Ausführungsform insofern ab, als das Polyamin-Polyamid-Copolymer der Komponente a) zu 0,1 bis 90 Gew.-% durch ein konventionelles, oben beschriebenes Polyamid ersetzt ist.

10

Eine sechste bevorzugte Ausführungsform leitet sich von der ersten bevorzugten Ausführungsform insofern ab, als das Polyamid der Komponente a) zu 0,1 bis 100 % durch das oben beschriebene Polyamin-Polyamid-Copolymer ersetzt ist.

15

Der erfindungsgemäße Mehrschichtverbund kann neben den Schichten I, II und gegebenenfalls III noch weitere Schichten enthalten, vorausgesetzt diese werden mit den übrigen Schichten haftend verbunden. In Frage kommen hier vor allem Schichten mit guter Sperrwirkung gegenüber Kraftstoffkomponenten, Wasser, Alkoholen, Glykolen oder Gasen. Diese Schichten bestehen insbesondere aus einer Formmasse auf Basis eines thermoplastischen Polyesters (etwa Polybutylenterephthalat, Polyethylen-2.6-naphthalat, Polybutylen-2.6-naphthalat), eines Fluorpolymeren (etwa Polyvinylidenfluorid, ETFE oder THV), eines Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren (EVOH) oder von Polyoxymethylen.

20

25

Die Formmassen der Schichten I und II können maximal 50 Gew.-% Zusatzstoffe enthalten, die ausgewählt sind aus schlagzähmachendem Kautschuk und/oder üblichen Hilfs- bzw. Zuschlagstoffen.

30

Schlagzähmachende Kautschuke für Polyamidformmassen sind Stand der Technik. Sie enthalten funktionelle Gruppen, die von ungesättigten funktionellen Verbindungen herrühren, die entweder in die Hauptkette einpolymerisiert oder auf die Hauptkette aufgepfropft wurden. Am gebräuchlichsten sind EPM- oder EPDM-Kautschuk, der mit Maleinsäureanhydrid radikalisch gepfropft wurde. Derartige Kautschuke können auch zusammen mit einem

unfunktionalisierten Polyolefin wie z. B. isotaktischem Polypropylen eingesetzt werden, wie in der EP-A-0 683 210 beschrieben.

5 Daneben können die Formmassen noch kleinere Mengen von Hilfs- bzw. Zuschlagstoffen enthalten, die zum Einstellen bestimmter Eigenschaften benötigt werden. Beispiele hierfür sind Weichmacher, Pigmente bzw. Füllstoffe wie Ruß, Titandioxid, Zinksulfid, Silikate oder Carbonate, Verarbeitungshilfsmittel wie Wachse, Zinkstearat oder Calciumstearat, Flammenschutzmittel wie Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid oder Melamincyanurat, Glasfasern, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren sowie Zusätze, die dem Produkt
10 antielektrostatische Eigenschaften oder eine elektrische Leitfähigkeit verleihen wie z. B. Kohlenstofffasern, Graphitfibrillen, Fasern aus rostfreiem Stahl bzw. Leitfähigkeitsruß.

In einer möglichen Ausführungsform enthalten die Formmassen 1 bis 25 Gew.-% Weichmacher, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 3 bis
15 15 Gew.-%.

Weichmacher und ihr Einsatz bei Polyamiden sind bekannt. Eine allgemeine Übersicht über Weichmacher, die für Polyamide geeignet sind, können Gächter/Müller, Kunststoffadditive, C. Hanser Verlag, 2. Ausgabe, S. 296 entnommen werden.

20

Als Weichmacher geeignete, übliche Verbindungen sind z. B. Ester der p-Hydroxybenzoesäure mit 2 bis 20 C-Atomen in der Alkoholkomponente oder Amide von Arylsulfonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen in der Aminkomponente, bevorzugt Amide der Benzolsulfonsäure.

25

Als Weichmacher kommen u. a. p-Hydroxybenzoesäureethylester, p-Hydroxybenzoesäureoctylester, p-Hydroxybenzoesäure-i-hexadecylester, Toluolsulfonsäure-n-octylamid, Benzolsulfonsäure-n-butylamid oder Benzolsulfonsäure-2-ethylhexylamid infrage.

30

Beim erfindungsgemäßen Mehrschichtverbund handelt es sich in einer Ausführungsform um ein Rohr, einen Einfüllstutzen oder um einen Behälter, insbesondere zur Leitung oder Bevorratung von Flüssigkeiten oder Gasen, etwa in Kraftfahrzeugen. Ein derartiges Rohr

kann in gerader oder in gewellter Form ausgeführt sein oder es ist nur in Teilabschnitten gewellt. Wellrohre sind Stand der Technik (z. B. US 5 460 771), weshalb sich weitere Ausführungen hierzu erübrigen. Wichtige Einsatzzwecke solcher Mehrschichtverbunde sind die Verwendung als Kraftstoffleitung, als Tankeinfüllstutzen, als Vapor Line (d. h. Leitung, in der Kraftstoffdämpfe geleitet werden, z. B. Entlüftungsleitungen), als Tankstellenleitung, als Kühlflüssigkeitsleitung, als Klimaanlageleitung, als Kupplungsleitung, als Druckluftbremsleitung oder als Kraftstoffbehälter.

Der erfindungsgemäße Mehrschichtverbund kann auch als flächiger Verbund vorliegen, beispielsweise als Folie, etwa als Verpackungsfolie für Lebensmittel.

Bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Mehrschichtverbundes zur Leitung oder Bevorratung von brennbaren Flüssigkeiten, Gasen oder Stäuben, wie z. B. Kraftstoff oder Kraftstoffdämpfen, empfiehlt es sich, eine der zum Verbund gehörenden Schichten oder eine zusätzliche Innenschicht elektrisch leitfähig auszurüsten. Dies kann durch Compoundieren mit einem elektrisch leitfähigen Zusatz nach allen Methoden des Standes der Technik geschehen. Als leitfähiger Zusatz können beispielsweise Leitruß, Metallflitter, Metallpulver, metallisierte Glaskugeln, metallisierte Glasfasern, Metallfasern (beispielsweise aus rostfreiem Stahl), metallisierte Whiskers, Kohlefasern (auch metallisiert), intrinsisch leitfähige Polymere wie z.B. Polyanilin oder Graphitfibrillen verwendet werden. Es können auch Mischungen verschiedener leitfähiger Zusätze eingesetzt werden.

Im bevorzugten Fall befindet sich die elektrisch leitfähige Schicht in direktem Kontakt mit dem zu führenden oder zu bevorratenden Medium und besitzt einen Oberflächenwiderstand von maximal $10^9 \Omega/\text{square}$, bevorzugt von maximal $10^6 \Omega/\text{square}$. Die Messmethode zur Bestimmung des Widerstands von mehrschichtigen Rohren ist in der SAE J 2260 (November 1996, Paragraph 7.9) erläutert.

Bei der Ausführung des erfindungsgemäßen Mehrschichtverbundes als Hohlkörper oder Hohlprofil (z. B. Rohr) kann dieser noch mit einer zusätzlichen Elastomerschicht ummantelt sein. Zur Ummantelung eignen sich sowohl vernetzende Kautschukmassen als auch thermoplastische Elastomere. Die Ummantelung kann sowohl mit als auch ohne Verwendung

eines zusätzlichen Haftvermittlers auf das Rohr aufgebracht werden, beispielsweise mittels Extrusion über einen Querspritzkopf oder dadurch, dass ein vorgefertigter Elastomerschlauch über das fertig extrudierte Mehrschichtrohr geschoben wird.

5 Geeignete Elastomere sind beispielsweise Chloroprenkautschuk, Ethylen/Propylen-Kautschuk (EPM), Ethylen/Propylen/Dien-Kautschuk (EPDM), Epichlorhydrinkautschuk (ECO), chloriertes Polyethylen, Acrylatkautschuk, chlorsulfoniertes Polyethylen, Siliconkautschuk, weich gemachtes PVC, Polyetheresteramide oder Polyetheramide.

10 Die Fertigung des Mehrschichtverbundes kann ein- oder mehrstufig erfolgen, beispielsweise mittels einstufiger Verfahren auf dem Wege des Mehrkomponentenspritzgusses, der Coextrusion oder des Coextrusionsblasformens, oder mittels mehrstufiger Verfahren, wie z. B. in der US 5 554 425 beschrieben.

15 Zur Erhöhung der Berstdruckfestigkeit kann der Verbund zusätzlich dem Stand der Technik entsprechend auch eine textile Verstärkungsschicht enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind auch die hier beschriebenen Formmassen der Schicht II. Diese können außer für den erfindungsgemäßen Mehrschichtverbund auch für sich alleine für Formteile jeglicher Art verwendet werden.

20

Vergleichsbeispiel 1:

50 Vol.-Teile Polypropylen und 50 Vol.-Teile eines PA12 mit einer relativen Lösungsviskosität η_{rel} von 1,9 wurden im Extruder bei 260 °C schmelzegemischt, stranggepresst und granuliert.

25

Beispiel 1:

50 Vol.-Teile Polypropylen und 50 Vol.-Teile eines Polyethylenimin-PA12-Copolymeren (hergestellt aus 3 Gew.-% LUPASOL® G100 der BASF AG und 97 Gew.-% Laurinlactam) wurden im Extruder bei 260 °C schmelzegemischt, stranggepresst und granuliert.

30

Beispiel 2:

50 Vol.-Teile Polypropylen, 50 Vol.-Teile des gleichen Polyethylenimin-PA12-Copolymeren wie im Beispiel 1 und 0,5 Gew.-% Di-tert.-butylperoxid, bezogen auf die Summe der Polymerkomponenten, wurden im Extruder bei 260 °C schmelzegemischt, stranggepresst und granuliert.

- 5 In allen drei Fällen wurde anschließend die Haftung zu Polypropylen und PA12 untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 1: Haftung zu Polypropylen (PP) und PA 12 (Bändchencoextrusion)

	Haftungsnote PP	Haftungsnote PA12
Vergleichsbeispiel 1	4	0
Beispiel 1	4	3
Beispiel 2	4	4

Patentansprüche:

1. Mehrschichtverbund, der folgende unmittelbar miteinander verbundene Schichten enthält:

- 5 I. Eine Schicht I aus einer Polyamid-Formmasse;
II. eine Schicht II aus einem Haftvermittler, der zu mindestens 50 Gew.-% aus einer Mischung von

- a) 30 bis 70 Vol.-Teilen Polyamid und
b) 70 bis 30 Vol.-Teilen Polyolefin

10 besteht, wobei die Summe der Volumenteile 100 ergibt und darüber hinaus zumindest ein Teil des Polyamids entweder in Form eines Polyamid/Polyolefin-Pfropfcopolymers vorliegt oder als hochverzweigtes Polyamin-Polyamid-Copolymer, das unter Verwendung folgender Monomere hergestellt wird:

- α) 0,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Polyamin-Polyamid-Copolymer, eines
15 Polyamins mit mindestens 4 Stickstoffatomen und einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von mindestens 146 g/mol sowie
β) polyamidbildende Monomere, ausgewählt aus Lactamen, ω -Aminocarbonsäuren und/oder äquimolaren Kombinationen von Diamin und Dicarbonsäuren;

20 III. gegebenenfalls eine Schicht III aus einer Polyolefin-Formmasse.

2. Formmasse, hergestellt durch Reaktion von

- a) 30 bis 70 Vol.-Teilen des wie im Anspruch 1 definierten Polyamin-Polyamid-Copolymers und

25 b) 70 bis 30 Vol.-Teilen Polyolefin

mit maximal 10 Gew.-% eines Radikalspenders, bezogen auf die Summe der Komponenten a) und b).

3. Formmasse gemäß Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polyamin-Polyamid-Copolymer zu 0,1 bis 90 Gew.-% durch ein konventionelles
Polyamid ersetzt ist.

Zusammenfassung:

Ein Mehrschichtverbund, der folgende unmittelbar miteinander verbundene Schichten enthält:

- 5 I. Eine Schicht I aus einer Polyamid-Formmasse;
- II. eine Schicht II aus einem Haftvermittler, der zu mindestens 50 Gew.-% aus einer Mischung von
 - a) 30 bis 70 Vol.-Teilen Polyamid und
 - b) 70 bis 30 Vol.-Teilen Polyolefin
- 10 besteht, wobei die Summe der Volumenteile 100 ergibt und darüber hinaus zumindest ein Teil des Polyamids entweder in Form eines Polyamid/Polyolefin-Pfropfcopolymers vorliegt oder als hochverzweigtes Polyamin-Polyamid-Copolymer;
- III. gegebenenfalls eine Schicht III aus einer Polyolefin-Formmasse,
- 15 weist eine feste Schichtenhaftung auf, die auch bei längerem Kontakt mit alkoholhaltigen oder wässrigen Medien in der Wärme weitgehend erhalten bleibt.